

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-182450

(43)Date of publication of application : 30.06.1992

(51)Int.Cl.

C07C 57/055  
B01J 27/18  
B01J 27/185  
B01J 27/186  
B01J 27/199  
// C07B 61/00

(21)Application number : 02-306142

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 14.11.1990

(72)Inventor : HONDA TADATOSHI  
HORIUCHI NOBUHIKO  
KITAGAWA ATSUSHI  
MURAKAMI MASAMI  
KAWAHARA KAZUNORI

## (54) PRODUCTION OF METHACRYLIC ACID

## (57)Abstract:

PURPOSE: To use an Mo-V-P-based catalyst which is obtained by mixing two or more kinds of solutions containing components of the catalyst in a short time, drying and calcining the resultant mixture solution as a catalyst in catalytically oxidizing methacrolein in the vapor phase with molecular oxygen and producing methacrylic acid.

CONSTITUTION: Catalytic oxidation of methacrolein in the vapor phase with molecular oxygen is carried out in the presence of a catalyst having the composition expressed by the formula (X is Cu, Co, Bi, Sb or As; Y is K, Rb, Cs or Tl; Z is W, Be, Mg, etc.; when a is 12, b is 0.1-3; c is 1-4; d is 0-3; e is 0.01-3; f is 0-2; g is 0-4) to produce methacrylic acid. The aforementioned catalyst is produced by mixing two or more kinds of solutions containing components in a short time of several min to several tens of min, directly spray-drying the mixture solution without aging and using the resultant dried powder as a raw material. An acid is preferably added to the above-mentioned solutions so as to provide pH  $\leq$  5 when mixing the solutions. The catalyst is excellent in stability and has good selectivity for the objective substance.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-182450

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)6月30日

C 07 C 57/055  
B 01 J 27/18

B 6742-4H  
Z 6750-4G

27/185  
27/186  
27/199  
61/00

Z 6750-4G

// C 07 B

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 メタクリル酸の製造方法

⑯ 特 願 平2-306142

⑰ 出 願 平2(1990)11月14日

⑱ 発 明 者	本 多	忠 敏	神奈川県平塚市ふじみ野2-8-4
⑱ 発 明 者	堀 内	伸 彦	神奈川県逗子市久木4丁目10-8
⑱ 発 明 者	北 川	淳	山口県下関市彦島弟子待東町1-12
⑱ 発 明 者	村 上	雅 美	山口県下関市彦島迫町6丁目2-45
⑱ 発 明 者	川 原	和 則	山口県下関市彦島迫町3丁目4-21
⑰ 出 願 人	三井東圧化学株式会社		東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

メタクリル酸の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

### (1) メタクロレインを一般式

(Ho)a(V)b(P)c(X)d(Y)e(Z)f(NH4)g(O)h

(式中、XはCu、Co、Bi、SbおよびAsの中から選ばれる1種以上の元素であり、YはK、Rb、CsおよびTlの中から選ばれる1種以上の元素であり、ZはW、Be、Mg、Si、Ca、Sr、Ba、Te、Se、Ce、Ge、Mn、Zn、Cr、Ag、Pb、B、Nb、Cd、Sn、Al、TiおよびSの中から選ばれる1種以上の元素を表わす。a、b、c、d、e、f、gは各元素の原子比率を表わし、例えば、aを基準にとり、a=12としたとき、b=0.1~3、c=1~4、d=0~3、e=0.01~3、f=0~2、g=0~4であり、hは前記各成分の原子価を満足するに必要な酸素の原子数である。)で示される組成物を含有する触媒の存在下に、分子状

酸素を用いて気相接触酸化してメタクリル酸を製造するに際し、該触媒成分を含む二種類以上に分割し、溶液とした後、それぞれの溶液を短時間の内に混合し、熟成することなく直ちに噴霧乾燥して得られる乾燥粉を原料とする触媒を用いることを特徴とするメタクリル酸の製造方法。

(2) 該触媒成分を含む溶液を混合した時のpHが5以下となるよう酸を該溶液に加える特許請求の範囲(1)の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

### (産業上の利用分野)

本発明はメタクロレインを分子状酸素を用いて気相接触酸化してメタクリル酸を製造する方法に関する。

### (従来の技術)

メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒に関して、従来から数多くの提案がなされている。しかし、触媒活性、選択性、触媒の安定性、触媒寿命などの触媒性能が触媒調製のロット毎に

異なり再現性の良い触媒調製法とはいえず、その点の改良が望まれていた。

(発明が解決しようとする課題)

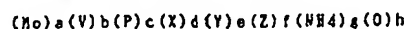
本発明の目的は、触媒活性、メタクリル酸選択性、触媒の安定性に優れた触媒の再現性の良い調製方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒、特に Mo、V、P を必須成分として含有し、且つ K、Rb、Cs、Tl の中から選ばれる 1 種以上の元素を必須成分として含有する触媒について、活性、メタクリル酸選択性、安定性に優れた触媒を開発すべく、触媒成分、組成、調製法について鋭意検討を進めた結果、触媒調製の際、これら触媒成分を含む二種類以上の溶液を短時間の内に混合し、熟成することなく直ちに噴霧乾燥して得られる乾燥粉を原料として触媒を調製すると、得られた触媒の活性、メタクリル酸選択性などの触媒性能の再現性が向上し、さら

に触媒活性の安定性が大きく向上することを見出し本発明の方法を完成させるに至った。

即ち本発明の方法は、一般式



(式中、X は Cu、Co、Bi、Sb および As の中から選ばれる 1 種以上の元素であり、Y は K、Rb、Cs および Tl の中から選ばれる 1 種以上の元素であり、Z は W、Be、Mg、S、Ca、Sr、Ba、Te、Se、Ce、Ge、Mn、Zn、Cr、Ag、Pb、B、Nb、Cd、Sn、Al、Ti および Si の中から選ばれる 1 種以上の元素を表わす。a、b、c、d、e、f、g は各元素の原子比率を表わし、例えば、a を基準にとり、a = 12 としたとき、b = 0.1 ~ 3、c = 1 ~ 4、d = 0 ~ 3、e = 0.01 ~ 3、f = 0 ~ 2、g = 0 ~ 4 であり、h は前記各成分の原子価を満足するに必要な酸素の原子数である。) で示される組成物を含有する触媒の存在下に、分子状酸素を用いて気相接触酸化してメタクリル酸を製造するに際し、該触媒成分を含む二種類以上に

割し、溶液とした後、それぞれの溶液を短時間の内に混合し、熟成することなく直ちに噴霧乾燥して得られる乾燥粉を原料とする触媒を用いることを特徴とするメタクリル酸の製造方法である。

本発明の方法で用いる Mo-V-P-Y 系 (ここで Y は K、Rb、Cs および Tl の中から選ばれる 1 種以上の元素を表わす) 複合酸化物触媒はメタクロレイン酸化触媒としてこの分野で多用されている。

従来の方法では、例えば特開昭 59-115750 号などに開示されているように、通常、触媒成分を含む二種類以上の水溶液を滴下混合し、加熱攪拌下で濃縮乾燥し、ついで焼成して調製される。

従来の方法の、滴下混合し、加熱攪拌下で濃縮乾燥する過程では、脱水重合、核生成、吸着、沈殿、再溶解といった複雑な液相内あるいは固液相反応が併発的に起こっていると思われる。これらは混合する溶液の濃度、温度、pH、混合順序、滴下速度、攪拌速度、沈殿槽の大きさ、形状、加熱攪拌時の温度履歴、攪拌強度、濃縮速度、濃縮

時のバス温などにより、それぞれの素反応の速度が変化するため、調製条件の少しの違いが得られる無機縮重合物の化学的、物理的性質を大きく変える結果となり、ひいては触媒性能のばらつきを生んでいるものと考えられる。

それに対し、本発明の方法は出来るだけ短時間で混合し直ぐ噴霧乾燥し、ついで焼成するところにその特徴がある。

本発明の方法は、液相の関与する緩慢な併発反応を除外し、且つ反応を出来るだけ単純にするため、反応を短時間で完結させることを基本的な技術思想としている。即ち触媒成分を含む二種類以上の溶液を出来るだけ短時間で混合し直ぐ噴霧乾燥することで、脱水重合、吸着、再溶解といった液相の関与する緩慢な併発反応を除外し、且つ核生成脱水、乾燥も連続的に一定条件で行える噴霧乾燥で一気に行うことで、履歴を実質的に排除している。

本発明の方法で使用する触媒成分を含む溶液は、例えば次のような方法で調製することができる。

三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、酸化銅、三酸化砒素を硫酸水溶液に加え、還流下、加熱溶解し、第一の原料溶液とする。三酸化アンチモンをこの溶液に加えてもよい。K、Rb、Cs および Tl から選ばれる少なくとも一種の塩、例えば硝酸塩を純水に溶解し、第二の原料溶液とする。安水で第三の原料溶液とする。

本発明の方法で用いる原料溶液は、それぞれの原料溶液が溶液調製時あるいは、溶液保存時に脱水重合、析出、吸着、沈殿、再溶解といった反応が起こらないような原料化合物の組合せから成っている。従って溶液の数は通常 2 つ以上であり、その数には特に制限はない。

本発明の触媒は必要に応じて Z 成分として W、Be、Mg、S、Ca、Sr、Ba、Te、Se、Ce、Ge、Mn、Zn、Cr、Ag、Pb、B、Nb、Cd、Sn、Al、Ti および Si の中から選ばれる 1 種以上の元素の化合物を加えることができる。

これらの Z 成分の化合物は均一溶液となるよう

いずれかの溶液に加えられるか、あるいは独立の溶液として調製される。

本発明の触媒の原料は、触媒調製過程で酸化物の形に分解される化合物が望ましい。そのような化合物としては、例えば硝酸塩、アンモニウム塩、有機酸塩、水酸化物、酸化物、金属酸、金属酸アンモニウム塩などである。

また、シリカの原料としては、シリカゾル、シリカゲル、珪酸エステル、珪酸塩などが用いられる。

また、必要ならば、これらの溶液に酸を加え、原料溶液を混合した時の混合液の pH を 5 以下とすると、脱水重合が起こりやすくなるので、触媒調製の再現性を高める上でより好ましい。

また、これら溶液に増粘剤を加え、原料溶液を混合した時の混合液の粘度を高め、噴霧乾燥して得られる粉体の粒度を制御することもできる。

本発明の方法では、これら触媒成分を含む二種以上の溶液を出来るだけ短時間で混合し直ぐ噴霧乾燥する。

混合の方法は通常用いられる攪拌混合、超音波混合、ラインミキサー、スタティックミキサーなどによる方法が採用される。混合時間は、短時間であるほど望ましい。混合時の温度にもよるが、通常、数分、長くても数十分の範囲である。

混合時の温度は、特に制限はないが、通常、常温前後である。

混合液は直ちに噴霧乾燥される。噴霧乾燥の方法および条件は、この分野で通常用いられるものがそのまま適用でき、特に制限はない。

噴霧乾燥粉は、仮焼し、必要に応じて成形し、200～500℃の温度範囲で 1～20 時間程度焼成する。

触媒は粒状または成形体として固定床で使用されるが、移動床あるいは流動床にも使用できる。

本発明による接触気相酸化反応は原料ガス組成として、1～10 容量%のメタクロレイン、3～20 容量%の分子状酸素および 70～90 容量%の希釈ガスからなる混合ガスを前記した触媒上に 250～450℃の温度範囲および常圧～10 気

圧の圧力下、空間速度 300～5000/hr で導入することで実施される。

分子状酸素としては通常空気が使用されるが、純酸素を使用してもよい。

希釈ガスとしては窒素、炭酸ガスなどの不活性ガスが使用される。また、反応ガスに含まれる非凝縮性ガスの一部を循環して使用してもよい。

希釈ガスとして水蒸気を併せて使用することが活性、選択性を高める上で好ましい。その場合、原料ガス中の水蒸気は通常 60 容量%まで添加される。

#### (実施例)

実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1.

水 5800ml を加熱攪拌しつつ、85% 硝酸 94g、三酸化モリブデン 1000g、五酸化バナジウム 63g、酸化銅 19.2g を加え 3 時間加熱還流した。二酸化セレン 26.8g を加え第一の原料溶液 (A 液) とした。硝酸セシウム 62g を水 900ml に溶解し第二の

原料溶液 (B 液) とした。 28% 安水 135g と水 700ml を混ぜ第三の原料溶液 (C 液) とした。

A 液を 1200ml/min、B 液を 180ml/min、C 液を 165ml/min でラインミキサーに供給し、連続的に混合し、ラインミキサー出口の混合溶液をそのまま噴霧乾燥した。乾燥粉を仮焼し、直径および高さが共に 5mm の円柱状に成形し、350℃で 10 時間空气中で焼成して、Mo/V/P/Cu/Se/Cs/NH<sub>4</sub> 比が 12/1.1/1.4/0.4/0.4/0.55/3.8 なる複合酸化物触媒を得た。

得られた触媒 240ml を 3/4 インチの鋼鉄製反応管に充填し、メタクロレイン 3 容量%、酸素 9 容量%、水蒸気 20 容量%、残り 68 容量% が窒素という原料ガス組成、反応器バス温度 300℃、空間速度 1000/hr、反応器出口圧 0.2K という標準条件で反応を行い、触媒の初期性能を評価した。

初期性能評価後、メタクロレイン 5 容量%、酸素 13 容量%、水蒸気 25 容量%、残り 57 容量% が窒素という原料ガス組成、反応器バス温度 350℃、空間速度 30000/hr という強制劣化条件で 10

日間反応を行った後、標準条件に戻して反応を行い、触媒の安定性を評価した。

評価結果を表 1 に示した。

#### 実施例 2

触媒性能にばらつきのないことを確かめるために、実施例 1 と同じ組成の A 液、B 液および C 液を調製し、実施例 1 と同様の方法で触媒を調製し、性能を評価した。結果を表 1 に示した。

#### 比較例 1 ~ 5

実施例 1 と同じ組成の A 液、B 液および C 液を調製した。A 液に B 液と C 液を順次滴下し、60℃で 5 時間、攪拌下熟成した後、噴霧乾燥した他は実施例 1 と同様の方法で触媒を調製し、性能を評価した。結果を表 1 に示した。

#### 実施例 3 ~ 5

表 2 に示した原子比の複合酸化物触媒を実施例 1 と同様の方法で調製し、性能を評価した。結果を表 2 に示した。

表 1

	触媒組成 (元素の原子比)							初期性能		強制劣化後の性能	
	Mo	V	P	X	Y	Z	NH <sub>4</sub>	転化率	選択率	転化率	選択率
実施例 1	12	1.1	1.4	Cu0.4	Cs0.55	Se0.4	3.8	84.1	80.9	83.5	80.5
	12	1.1	1.4	Cu0.4	Cs0.55	Se0.4	3.8	85.0	80.4	84.3	81.0
比較例 1	12	1.1	1.4	Cu0.4	Cs0.55	Se0.4	3.8	82.1	78.5	81.3	75.1
	12	1.1	1.4	Cu0.4	Cs0.55	Se0.4	3.8	75.8	76.6	74.4	73.6
	12	1.1	1.4	Cu0.4	Cs0.55	Se0.4	3.8	79.0	77.9	78.6	72.2
	12	1.1	1.4	Cu0.4	Cs0.55	Se0.4	3.8	83.9	79.1	82.5	75.0
	12	1.1	1.4	Cu0.4	Cs0.55	Se0.4	3.8	73.1	80.3	73.5	77.9

表 2

	触媒組成 (元素の原子比)							初期性能 乾化率	選択率	強制劣化後の性能	
	Mo	V	P	X	Y	Z	NH <sub>4</sub>			乾化率	選択率
実施例 3	1.2	1.2	1.5	As0.3	K 1.0	Sn0.5	3.8	86.5	81.2	85.0	81.1
比較例 6	1.2	1.2	1.5	As0.3	K 1.0	Sn0.5	3.0	83.4	80.9	82.2	77.3
実施例 4	1.2	1.2	1.1	Co0.3	Rb0.8	Nb0.5	3.0	85.4	80.2	84.7	80.3
比較例 7	1.2	1.2	1.1	Co0.5	Rb0.8	Nb0.5	3.0	81.2	79.3	80.9	74.6
実施例 5	1.2	1.5	1.5	Bi0.5	Ti0.5	Cd0.2	2.6	84.9	81.0	84.8	81.4
比較例 8	1.2	1.5	1.5	Bi0.5	Ti0.5	Cd0.2	2.6	80.7	80.1	81.0	79.8

## 比較例 6 ~ 8

表 2 に示した原子比の複合酸化物触媒を比較例 1 と同様の方法で調製し、性能を評価した。結果を表 2 に示した。

以上に示した実施例および比較例から、次のようなことが判る。

触媒調製ロット間の性能のばらつきは本発明の方法による触媒の方が小さかった。(実施例 1、2、比較例 1 ~ 5)

また、同一組成の触媒の初期性能および強制劣化後の性能においても、本発明の方法による触媒の方が優れていた。(実施例 1、2 と比較例 1 ~ 5、実施例 3 と比較例 6、実施例 4 と比較例 7、実施例 5 と比較例 8)

## 〔発明の効果〕

触媒活性、メタクリル酸選択性、触媒の安定性に優れた触媒を再現性良く調製できる。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08521

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J27/199, C07C51/235, C07C57/055, C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C07C57/055

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-296336 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 24 October, 2000 (24.10.00), Claims; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 7-185354 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 July, 1995 (25.07.95), Claim 2; Par. No. [0014] (Family: none)	1-6
Y	JP 4-182450 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 30 June, 1992 (30.06.92), Claim 1; page 2, lower left column, line 17 to lower right column, line 5; page 3, lower left column, lines 3 to 5 (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 September, 2003 (11.09.03)	Date of mailing of the international search report 30 September, 2003 (30.09.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.